

BOX PATENT APPLICATION
Attorney Docket No. 24907

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

Sergei Mikhailovich IGUMNOV
Valery Pavlovich KHARITONOV

Serial No. Not Yet Assigned

Filed: February 12, 2002

For: PROCESS FOR PREPARING NITROGEN TRIFLUORIDE
REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

Commissioner of Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-captioned application, notice is hereby given that the Applicant claims as priority date May 8, 2001, the filing date of the corresponding application filed in RUSSIA, bearing Application Number 2001112703.

A Certified Copy of the corresponding application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

NATH & ASSOCIATES PLLC

Date: February 12, 2002

By: 

Gary M. Nath
Registration No. 26,965
Customer No. 20529

NATH & ASSOCIATES PLLC
6th Floor
1030 15th Street, N.W.
Washington, D.C. 20005
(202)-775-8383
(301) 15 Priority)





РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ
(РОСПАТЕНТ)

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ ПРОМЫШЛЕННОЙ СОБСТВЕННОСТИ

рег. No 20/12-667

"8" октября 2001 г.



СПРАВКА

Федеральный институт промышленной собственности Российского агентства по патентам и товарным знакам настоящим удостоверяет, что приложенные материалы являются точным воспроизведением первоначального описания, формулы и чертежей (если имеются) заявки на выдачу патента на изобретение № 2001112703, поданной в мае месяце восьмого дня 2001 года (08.05.2001).

Название изобретения

Способ получения трифторида азота

Заявитель

ИГУМНОВ Сергей Михайлович

Действительный автор(ы)

ИГУМНОВ Сергей Михайлович
ХАРИТОНОВ Валерий Павлович

Уполномоченный заверить копию
заявки на изобретение

А.Л. Журавлев
Заведующий отделом



СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТРИФТОРИДА АЗОТА

Изобретение относится к области неорганической химии, в частности к способу получения трифторида азота.

Трифторид азота находит широкое применение в технологиях полупроводниковых материалов, высокоэнергетических лазеров и химического газофазного осаждения. В отличие от элементного фтора его легко транспортировать в конденсированном виде при давлении до 75 кгс/см^2 и плотности упаковки до 600 г/л /J. Fluor. Chem., 1991, 54, №1-3, p. 37/.

В основу промышленных технологий получения трифторида азота положены методы электролиза расплава гидрофторидов аммония и прямого фторирования аммиака элементарным фтором.

Наиболее отработанным промышленным методом синтеза трифторида азота является электрохимический синтез NF_3 из гидрофторидов аммония /Gmelin Handbook, 1986, v. 4, p. 172-173, Руководство по неорганическому синтезу, М., 1985, с. 220-221/.

Оптимальными технологическими параметрами процесса электрохимического синтеза NF_3 являются температура $100\text{-}130^\circ\text{C}$, состав расплава, соответствующий соотношению $\text{NH}_4\text{F} : \text{HF} = 1 : (1,1 \div 1,8)$, плотность тока от $0,05$ до $0,15 \text{ А/см}^2$. Выход трифторида азота по току составляет 70% .

К недостаткам метода электрохимического синтеза NF_3 следует отнести взрывоопасность процесса из-за образования смеси трифторида азота с водородом, использование газообразного аммиака на стадии получения гидрофторидов аммония. Кроме того, реализация этого процесса требует больших финансовых затрат из-за использования дорогостоящих никельсодержащих конструкционных материалов, наиболее устойчивых в коррозионно-активной среде расплавов гидрофторидов аммония.

Для снижения взрывоопасности смесей трифторида азота с водородом предложен способ электрохимического синтеза, предусматривающий разбавление анодного газа азотом до концентрации NF_3 менее 9,5 % /US 3235474, 204-63, 15.02.66/. Однако разбавление азотом продукционного газа существенно увеличивает затраты на оборудование для очистки и конденсации трифторида азота.

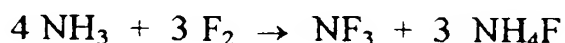
Из литературы известно, что в качестве исходного сырья для получения трифторида азота методом электрохимического фторирования могут быть использованы растворы мочевины и других азотсодержащих соединений – пиридина, гидразина, гуанидина, семикарбазида в безводном фтористом водороде (Z. anorg. allgem. Chem, 1969, v. 367, p. 62-79). Трифторид азота по данному способу получают с выходом от 16 до 38 %.

Химизм процесса электрохимического фторирования мочевины описывается следующими уравнениями:



Полученный электролизный газ после щелочной очистки от кислых примесей CO_2 и COF_2 содержал до 10 % CF_4 . При фторировании пиридина содержание CF_4 достигало 34 % от объема получаемого трифторида азота. Это обстоятельство значительно усложняет очистку NF_3 в связи с трудностью его отделения от тетрафторида углерода. Как следует из химизма процесса, отраженного уравнениями 1 и 2, на каждый моль NF_3 в процессе электрохимического фторирования суммарно образуется, по меньшей мере (при 100 %-ном выходе NF_3) 0,5 моля таких примесей как CO_2 , COF_2 и CF_4 . Большое количество примесей в сырце трифторида азота и наличие водорода в газах электролиза приводит к удорожанию процесса очистки газа от примесей и необходимости принятия мер по обеспечению взрывобезопасности процесса.

Другим известным направлением получения трифторида азота является прямое фторирование аммиака элементарным фтором по реакции:



Синтез трифторида азота прямым фторированием аммиака элементарным фтором в газовой фазе при мольных соотношениях $\text{NH}_3 : \text{F}_2 = (1,1+2,0) : 1$ позволяет получить целевой продукт с выходом по фтору от 10 до 25 % /J. Amer. Chem. Soc, 1960, 82, 5301/. Низкий выход трифторида азота обусловлен сложностью регулирования температуры реакции, а также взаимодействием NF_3 либо промежуточных продуктов его синтеза с аммиаком с образованием азота и фтористого водорода. Кроме того, возникают сложности с разделением газа от образующихся возгонов фторидов аммония.

С целью повышения эффективности охлаждения реакционной смеси и повышения выхода трифторида азота предложен способ фторирования аммиака в присутствии гексафторида серы, гексафторэтана или тетрафторметана /JP 2-255513, C01B 21/083, 16.10.90/.

При мольном соотношении газа-разбавителя к аммиаку $(5 \div 100) : 1$ и фтора к аммиаку $(3 \div 20) : 1$, температуре в реакторе от 80 до 250 °C выход NF_3 составил от 30 до 59,5 %. Максимальный выход трифторида азота был достигнут при мольном соотношении $\text{NF}_3 : \text{SF}_6$ равном 4 : 100. Результаты, приведенные в патенте, свидетельствуют о том, что содержание целевого продукта в абгазах не должно превышать 1-2 %об., следовательно концентрирование его до 99 %-ного наряду с регенерацией газа-разбавителя потребует значительных затрат.

Кроме того, отделение возгонов (плава) гидрофторидов аммония от разбавленных газов технически сложная операция. В связи с этим возможности реализации этого способа в промышленности невысоки.

С целью преодоления вышеуказанных недостатков авторами патентов US 4091081, C01B 21/52, 23.05.78 и US 5637285, C01B 21/06, 10.06.97 были предложены способы получения трифторида азота фторированием элемент-

ным фтором аммиака, растворенного в плаве гидрофторидов аммония, при температуре процесса от 93 до 209 °С и мольном соотношении $\text{NH}_3 : \text{HF}$ соответственно равном 1 : (2,0+2,5) и 1 : (2,55+2,85).

Проведение синтеза трифторида азота в жидкой фазе расплава гидрофторидов аммония способно обеспечить эффективный отвод тепла экзотермической реакции и, в основном, решить проблему отделения гидрофторидов аммония от целевого продукта.

Однако промышленная реализация этих процессов требует строжайших мер взрывобезопасности в связи с использованием в технологии аммиака и элементарного фтора. Кроме того, при достаточно высоких выходах трифторида азота (65 %) расход фторсодержащего сырья неоправданно велик, так как более 60 % фтора, используемого в технологии, превращается в гидрофториды аммония, регенерация фтористого водорода из которых достаточно сложна.

По совокупности существующих признаков наиболее близким к предлагаемому способу является метод получения фторидов азота путем прямого фторирования элементарным фтором производных аммиака, содержащих азот-водородные связи, таких как амиды щелочных металлов, мочевины, биурет, сульфамид, формамид, гидразин, этилендиамин, меламин при температуре 0-300 °С в присутствии катализатора – фторида металла, образующего кислую соль с HF /US 3961024, C01B 21/52, 01.06.76/. Так, например, при фторировании 50 %-ных смесей мочевины с фторидом или гидрофторидом натрия газовой смесью, содержащей 50 %об. F_2 , получен газ состава: 10-17 %об. NF_3 и 3-13 %об. N_2F_4 . Наряду с фторидами азота продукционный газ содержал примеси COF_2 , CO_2 , CF_4 , N_2O , и NO_3F . Фторирование смесей биурета с фторидом лития или гидрофторидом натрия (1 : 1), разбавленным элементарным фтором приводит к образованию газа с содержанием NF_3 6-47 %об. и N_2F_4 2,6-26 %об.

Недостатками известного способа являются низкая селективность процесса получения трифторида азота из-за образования тетрафторгидразина, а

также использование большого количества (100-400 %) катализатора, который необходимо регенерировать.

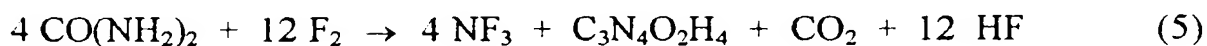
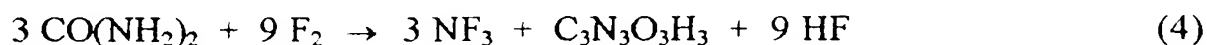
Кроме того, при увеличении объемов реакторов в экзотермических процессах систем «газ-твердое» возникают трудности с охлаждением, а перегрев твердых смесей приводит к спеканию реагентов с последующим непрогнозируемым уменьшением скорости процесса фторирования, а также выделению избыточного аммиака, образующего взрывоопасные смеси со фтором.

Задачей изобретения является создание взрывобезопасного процесса синтеза трифторида азота и повышение селективности процесса.

Поставленная задача достигается путем прямого фторирования элементарным фтором смесей (растворов или суспензий) азотсодержащих соединений с безводным фтористым водородом в условиях, обеспечивающих селективность синтеза трифторида азота.

Азотсодержащие соединения выбраны из группы, включающей мочевины и продукты ее разложения, такие как биурет, циануровая кислота, аммелид, меламин, формамид. Предпочтительно использовать для синтеза мочевины как более дешевое и доступное сырье, удобное в обращении.

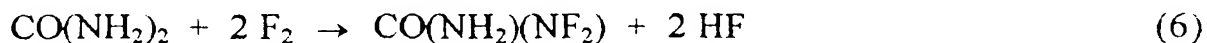
В этом случае селективность синтеза трифторида азота в заявляемом способе обеспечивается условиями преимущественного протекания реакций фторирования, описываемых следующими химическими уравнениями:



при незначительном протекании реакций 1 и 2, приведенных ранее.

Процесс фторирования осуществляют в начальном периоде при температуре от -20 до -10°C и расходе элементарного фтора, соответствующего

мольному отношению к исходным соединениям не более 0,5. При этом создаются условия для протекания следующих реакций:



обеспечивающих практически полное удаление следов воды, а также значительной части таких примесей, как NO , CO_2 , CF_4 , N_2O .

При температуре фторирования ниже -20°C начинается кристаллизация исходных соединений, а при температуре выше -10°C возрастают потери фторидов азота с абгазами. Увеличение мольного отношения фтора к исходным соединениям более 0,5 в начальный период приводит к потерям фторидов азота с абгазами и снижению выхода готового продукта.

Процесс фторирования в описанных выше условиях проводят до появления в абгазах следов трифторида азота. Затем, после образования трифторида азота, дальнейшее фторирование осуществляют при температуре от -15 до 0°C и расходе фтора, соответствующем мольному отношению к исходным соединениям не более 3,0.

При увеличении расхода фтора более 3 молей на 1 моль исходных соединений резко возрастает в готовом продукте концентрация таких примесей, как CO_2 , COF_2 и CF_4 . Повышение температуры фторирования выше 0°C приводит к преимущественному протеканию реакций 1 и 2 и снижению селективности процесса.

Для фторирования используется элементный фтор с концентрацией не менее 50 %масс., наиболее целесообразно использовать элементный фтор с концентрацией 90-98 %масс.

Содержание исходного продукта в смеси с безводным фтористым водородом составляет от 20 до 50 %масс. При содержании исходных соединений в смеси менее 20 % значительно снижается скорость фторирования. В то же время, при использовании смесей исходных соединений с безводным фтори-

тым водородом с концентрацией более 50 % растворы начинают кристаллизоваться и создают технологические трудности в процессе синтеза.

Процесс фторирования протекает при давлении от минус 0,7 до 1,7 кгс/см². При большем давлении скорость фторирования снижается.

Синтез трифторида азота может быть осуществлен как в насадочной колонне, так и в колонне с распылением жидкости, либо в реакторе барботажного типа. Наиболее простое аппаратное оформление процесса фторирования включает емкостной реактор, снабженный охлаждающими элементами. В реактор загружают раствор мочевины или другого исходного соединения в безводном фтористом водороде и по сифону подают элементный фтор. Регулирование температуры раствора и отвод тепла реакции осуществляют с помощью рассола - 40 °С, подаваемого в охлаждающие элементы.

Продукты реакции фторирования не образуют устойчивых соединений с безводным фтористым водородом, поэтому регенерация последнего сводится к отгонке при температуре до 150 °С с выходом до 90 % по HF.

Полученную газовую смесь, содержащую в качестве основных примесей N₂, F₂, NO, N₂F₂, CO₂, COF₂, N₂O и CF₄ пропускают через обратный холодильник, охлаждаемый рассолом -40 °С, и подвергают щелочной очистке растворами KOH или K₂CO₃ от избыточного фтора и других окислителей. Дальнейшая очистка газа осуществляется сорбционными методами до получения конденсированного трифторида азота с содержанием 98,0-99,0 % масс NF₃.

Определение состава газообразных продуктов фторирования проводят с использованием химического, потенциометрического, хроматографического и спектрального методов анализа.

Таким образом, разработан взрывобезопасный способ получения трифторида азота прямым фторированием мочевины или продуктов ее разложения. Способ позволяет получать продукт с максимальным содержанием трифторида азота и минимальной концентрацией примесей, с выходом до 90 %. Мягкие условия фторирования дают возможность упростить аппара-

турное оформление процесса и достичь высокой степени использования фторсодержащего сырья.

Нижеследующие примеры иллюстрируют предлагаемое изобретение, но не ограничивают его.

Пример 1.

Для синтеза используют металлический реактор емкостью 60 л, снабженный рубашкой охлаждения, термопарой, барботажным устройством в виде сифона для подачи газообразного фтора, обратным холодильником, охлаждаемым рассолом с температурой - 35 °С, для исключения выноса и потерь фтористого водорода из реактора, технологическими штуцерами для загрузки и выгрузки продуктов, датчиком давления.

В охлажденный реактор последовательно загружают 20 кг мочевины и 32 кг безводного фтористого водорода. Полученный раствор мочевины в безводном фтористом водороде охлаждают до температуры - 20 °С и подают газообразный фтор (98 %об.) со скоростью, обеспечивающей содержание окислителей в перерасчете на F_2 в абгазах фторирования не более 0,5 %. Содержание окислителей определяют йодометрическим методом. Первоначально объем пропущенного фтора, при котором в абгазах появляется NF_3 составляет 3 м³, что соответствует мольному отношению $F_2 : CO(NH_2)_2$, равном 0,4. Выходящую из реактора газовую смесь, которая содержит в основном примеси (CF_4 - 5,6 %об., CO_2 - 12,1 %об., COF_2 - 10,3 %об., N_2F_2 и NF_2H - 0,2 %об., N_2O - 11,2 %об., окислители - 0,4 %об.) и 0,7 %об. NF_3 охлаждают в обратном холодильнике и сдувают через колонну с известковым поглотителем.

После появления в абгазах трифторида азота фторирование осуществляют при температуре - 5 °С, подавая газообразный фтор со скоростью, обеспечивающей содержание окислителей в пересчете на F_2 в абгазах фторирования не более 3,0 %.

Выходящую из реактора газовую смесь охлаждают в обратном холодильнике и с помощью компрессора закачивают в ресивер емкостью 1 м³.

Полученная газовая смесь имеет следующий состав, %об.: NF_3 – 86,2; CF_4 – 0,7; CO_2 и COF_2 – 4,3; N_2F_2 – 0,2; N_2O – 2,7, сумма окислителей 1,5.

Количество израсходованного фтора составляет $3,8 \text{ м}^3$, что соответствует мольному отношению $\text{F}_2 : \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ равном 0,5. Дальнейшую очистку NF_3 осуществляют сорбционными методами для получения конденсированного трифторида азота с содержанием основного вещества 99,0 %об.

Выход трифторида азота, определенный по соотношению объемного количества полученного в ресивере трифторида азота к одной трети объема, затраченного в процессе газообразного фтора, составляет 94,9 %.

Последующие синтезы (примеры 2-7) проведены аналогично примеру 1. Условия проведения и полученные результаты представлены в таблице.

УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ СИНТЕЗА И ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Таблица

№ п.п.	Количество исходных реагентов			Концентрация исходного соединения в HF, %	Молярное отношение F ₂ : исх. соединения	Температура фторирования, °C	Полученный состав газовой смеси, %об.							Выход NF ₃ , %
	исходное соединение, кг	фтористый водород, кг	фтор, м ³				NF ₃	CF ₄	CO ₂ + COF ₂	N ₂ F ₂ + NF ₂ H	N ₂ O	Сумма окислителей F ₂	Ост. N ₂ + NO	
2.	20 мочевины	32	3,0 7,6	38,5	0,4 1,0	-20 -5	0,7 80,1	5,5 0,5	22,3 2,1	0,2 0,3	11,0 1,8	0,4 1,2		сдвка 84,1
3.	20	32	3,0 22,8	38,5	0,4 3,0	-18 -5	0,5 39,7	5,4 0,6	21,3 9,4	0,2 0,6	10,8 0,8	0,4 2,7		сдвка 45,3
4.	20	20	2,0 15,2	50,0	0,3 2,0	-12 0	0,3 54,1	4,2 0,5	18,1 5,2	0,2 0,5	9,1 1,2	0,5 2,2		сдвка 59,5
5.	10	40	2,0 3,8	20,0	0,5 1,0	-15 -10	0,5 70,0	5,1 0,4	14,7 3,0	0,3 0,2	10,3 1,6	0,5 3,2		сдвка 77,0
6.	15	35	3,0 8,6	30,0	0,5 1,5	-15 -10	0,5 75,4	4,8 0,4	17,4 2,0	0,2 0,4	9,8 1,1	0,5 1,5		сдвка 68,6
7.	бипурет 15	35	3,0 9,95	30,0	0,5 1,5	-10 -5	0,7 59,1	5,8 0,5	16,4 6,0	0,3 0,5	8,9 1,1	0,5 2,6		сдвка 45,3

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения трифторида азота фторированием азотсодержащих соединений элементарным фтором, отличающийся тем, что фторирование осуществляют в безводном фтористом водороде при температуре от - 20 до 0 °С и мольном отношении фтора к исходным соединениям не более 3.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что концентрация исходных соединений в безводном фтористом водороде составляет 20-50 %масс.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в начале фторирование проводят предпочтительно при температуре от - 20 до - 10 °С и мольном отношении фтора к исходным соединениям не более 0,5 до момента появления в абгазах фторирования трифторида азота.

4. Способ по п. 3, отличающийся тем, что после появления в абгазах фторирования трифторида азота процесс осуществляют предпочтительно в интервале температур от - 15 до 0 °С.

5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что азотсодержащие соединения выбраны из группы, включающей мочевины и продукты ее разложения.

РЕФЕРАТ

Изобретение относится к новому способу получения трифторида азота, который находит широкое применение в технологиях полупроводниковых материалов, высокоэнергетических лазеров и химического газофазного осаждения.

Трифторид азота получают фторированием мочевины или продуктов ее разложения элементарным фтором в безводном фтористом водороде при температуре от -20 до 0°C и мольном отношении фтора к исходным соединениям не более 3. Концентрация исходных соединений в безводном фтористом водороде составляет 20-50 %масс.

Разработанный способ взрывобезопасен и позволяет получать продукт с максимальным содержанием трифторида азота и минимальной концентрацией примесей с выходом до 90 %.

4 з.п. ф-лы, 1 табл.